

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 実用新案出願公開

⑫ 公開実用新案公報 (U)

昭55-179784

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 25 C 5/02

識別記号

庁内整理番号  
7222-3C

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月24日

審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 予備針収納部付きホチキス

八戸市小中野 6 丁目 20 番地 20 号

藤谷三蔵方

⑮ 実 願 昭54-81455

⑯ 出 願 人 清水滋

⑰ 出 願 昭54(1979)6月13日

八戸市小中野 6 丁目 20 番地 20 号

⑱ 考 案 者 清水滋

藤谷三蔵方

⑲ 実用新案登録請求の範囲

面図、第 4 図は主要部の左側面図、第 5 図は針の斜視図。

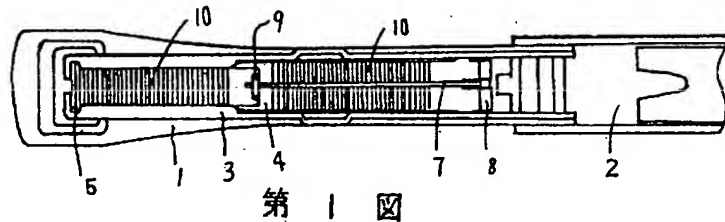
針支え器 4 に針の収納部 6 を設けたホチキス。

図面の簡単な説明

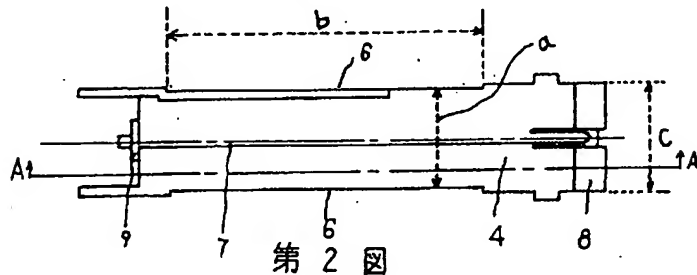
1 : 針受け部、2 : 針押し部、3 : 針の収容部

第 1 図は本考案の開いた図。第 2 図は本考案の主要部の正面図と背面図で下部が正面図、上部が背面図でそれぞれ対称である。第 3 図は A-A' 断

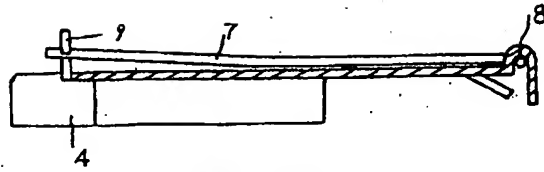
4 : 針支え器、5 : 針の出口、6 : 収納部、7 : 定着器、8 : 軸受け、9 : 突起、10 : 針。



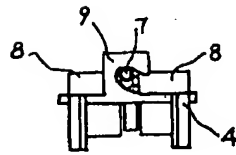
第 1 図



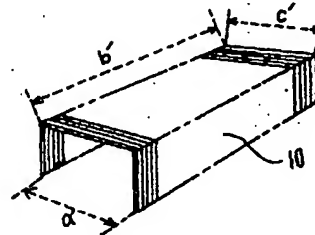
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-106525

(43)Date of publication of application : 02.07.1982

---

(51)Int.Cl.

C01G 33/00  
C01G 35/00

---

(21)Application number : 55-179784

(71)Applicant : RASA KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.12.1980

(72)Inventor : MAKINO ISAKU  
KITAGISHI MASAO  
OTO TSUNETADA  
SAITO HIDEO

---

### (54) MANUFACTURE OF LITHIUM NIOBATE OR LITHIUM TANTALATE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To carry out continuous and efficient heat melting in a crucible and to obtain high purity lithium niobate or lithium tantalate in a high yield by adding lithium formate to niobium pentaoxide or tantalum pentaoxide, granulating them, and melting the granules by heating.

**CONSTITUTION:** To niobium pentaoxide or tantalum pentaoxide are added a reaction equiv. or more of lithium formate and 0.1W1.2 times as much water as lithium formate, and they are kneaded. The kneaded material is granulated into an arbitrary shape such as a spherical or cylindrical shape, and the granules are heated or air-dried and calcined at 250W600°C to decompose and volatilize formic acid. The resulting oxide granules withstanding  $\geq 2\text{kg/cm}^2$  pressure are continuously fed to a bath heated to the melting temp. of lithium niobate, i.e., 1,253°C or above or to the melting temp. of lithium tantalate, i.e., 1,650°C or above. Thus, the desired lithium niobate or lithium tantalate is obtd.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—106525

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 33/00  
35/00

識別記号

庁内整理番号  
7202—4G  
7202—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの製造法

⑮ 特 願 昭55—179784

⑯ 出 願 昭55(1980)12月19日

⑰ 発 明 者 牧野伊作  
茨木市中穂積 1—5—A917

⑱ 発 明 者 北岸正夫  
大阪市此花区高見 1—9—155

⑲ 発 明 者 大戸庸督  
芦屋市東山町11—43

⑳ 発 明 者 齊藤秀雄  
東京都練馬区大泉学園町928

㉑ 出 願 人 ラサ工業株式会社  
東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号

㉒ 代 理 人 弁理士 尾股行雄 外 2 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの製造法

## 2. 特許請求の範囲

五酸化ニオブまたは五酸化タンタルに、ギ酸リチウムを加えて造粒した後加熱熔融することを特徴とするニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、量子エレクトロニクス分野、高周波トランジスタ、広帯域フィルタ等の工業材料として有用なニオブ酸またはタンタル酸リチウムの製造方法に係わるものである。

従来、ニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムの単結晶を得るためには、前処理工程として炭酸リチウムを約 800℃ に加熱し、炭酸を除去した後一旦冷却し、五酸化ニオブや五酸化タンタルを混ぜ、再びニオブ酸リチウムでは 1250℃ 以上に、タンタル酸リチウムでは 1650℃ 以上に

加熱し、熔融させて、反応を行っている。しかし、この場合には、ルツボの容積の約 9 割を熔融物で充たすためには、原料の供給を数回くり返さなければならず、手間と熱エネルギーの損失が多く、各種の改良が試みられている。そのひとつに、炭酸リチウムと五酸化ニオブや五酸化タンタルを所定の割合で混合した後、たとえば、タンタル酸リチウムの場合では、800Kg/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスしたのち、昇温速度 250℃/時間で、1580℃ まで昇温して焼結する方法などで嵩を小さくして、ルツボ容積に対する 1 回の供給量を多くする工夫などがなされている。しかし、この場合には、プレス用成型金型の磨耗により製品が汚染され易く、また焼結工程が煩雑なために製造コストが高くなる。また、フラックスとしてホウ酸などを用いる方法なども知られているが、使用したフラックスが、生成した結晶中に残留し、製造後、洗浄する必要がある、しかもこの場合には、結晶の細部に入ったフラックスの除去が難しいため、洗浄の際の損失が多

い。

更に、上記の方法によつて製造する場合に多く問題となるのは、いずれも出発原料として精製が困難なために価格の高い高純度の炭酸リチウムを使用する点である。

本発明は、上記に鑑み、ルツボ内での加熱溶解を連続的に且つ能率良く行なうと共に安価な原料を用いて汚染のない高純度の製品を高収率で得るニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの製造法を提供するもので、五酸化ニオブまたは五酸化タンタルに、ギ酸リチウムを加えて、造粒した後、加熱溶解することにより達成するものである。

本発明によれば、リチウム源としてギ酸リチウムを結合剤として使用して造粒することにより、強固な粒状固形物が得られ、また、これを用いればルツボ内での加熱溶解が上述の難点を克服して極めて容易に行なえるという利点を与えられる。

これを更に詳細に説明すると、先ず五酸化ニ

(3)

タル酸リチウムとすることができる。本発明によれば、更にこの溶解物をそのまま引上げ法によつて単結晶の製造に供することができる。この様に単結晶製造のための加熱溶解が連続的に且つ能率良く行ない得るということは、工程数の減少、電力等製造コストの減少、ルツボの変形・消耗の減少、生産時間の短縮等の秀れた利点がある。

以上の様に、本発明はリチウム源として炭酸リチウムに代えて、より安価に入手できるギ酸リチウムを用いてニオブ酸またはタンタル酸リチウムを製造するものであるため、造粒加熱によつて強固な粒状固形物が得られ、更にこれを用いてルツボ内での加熱溶解をするときは、何等の障害もなく連続的に、且つ能率良く、高収率で製品が得られるという効果を奏する。

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

(5)

オブまたは五酸化タンタルに反応当量以上のギ酸リチウムと、これと0.8~1.2倍量の水とを加えて混練し、造粒装置を用いて球状、円筒状、立方体状等任意の形状の約5mm径の粒に造粒する。得られた粒状物を加熱または風乾後、更に250~600℃で煏焼すると、ギ酸は分解揮発し、粒状物はそのまま固結して2kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力に耐え得る酸化物粒状体となる。また、別の方法として、五酸化ニオブまたは五酸化タンタルを約300℃に加熱し、230~300℃で溶解したギ酸リチウムを所定量噴霧し、バグミル造粒機などを用いて酸化物粒状体にすることもできる。更に、あらかじめ原料の量に比べて大容量のルツボを準備し、原料全体を焼結した後、粉砕することによつて同様の酸化物粒状体とすることもできる。この様にして得られた酸化物粒状体はそれぞれの溶解温度(ニオブ酸リチウム1253℃、タンタル酸リチウム1650℃)まで安定なため、溶解温度以上に加熱した浴中に、これを連続的に供給し、ニオブ酸リチウムまたはタン

(4)

#### 実施例1

五酸化ニオブ300重量部にギ酸リチウム115重量部と純水115重量部を加え、ペースト状として造粒した。これを約110℃で1時間乾燥し、さらに300,400,500℃でそれぞれ1時間加熱したところ、それぞれ淡緑灰色、白色、白色の2kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧に耐える粒状物が得られた。これをすべて1300℃に加熱した電気炉内においたルツボに白金パイプを通して供給し、溶解することによつてニオブ酸リチウム332重量部が、収率99.5%で得られた。

一方、同量の五酸化ニオブに、炭酸リチウムと純水とをそれぞれ83重量部加え、同様に造粒、乾燥、加熱したが、いずれの加熱条件においても、こわれて粒状物にならなかった。

#### 実施例2

五酸化タンタル459重量部にギ酸リチウム106重量部と純水106重量部を加え、ペースト状として造粒した。これを約110℃で1時間

(6)

乾燥し、さらに、300, 400, 500℃でそれぞれ1時間加熱したところ、それぞれ淡灰色の酸化物粒状体が得られ、これをすべて1700℃に加熱した電気炉内においたルツボに供給し、熔融することによつて、タンタル酸リチウム489重量部が収率99.4%で得られた。

同様にして、同量の五酸化タンタルに、炭酸リチウムと純水とをそれぞれ77重量部を加えて造粒、乾燥、加熱を行なつたが、いずれの加熱条件においても、こわれて粒状体が得られなかつた。

#### 実施例 3

五酸化ニオブ300重量部を電気炉内で、300℃に加熱し、これにギ酸リチウム115重量部を300℃で溶融した液を滴下し、混合することによつて団粒を作つた。これを、500℃で1時間加熱することにより、酸化物粒状体332重量部が得られた。さらに、1300℃で加熱すれば、ニオブ酸リチウム332重量部が収率99.5%で得

(7)

られた。

#### 実施例 4

五酸化ニオブ300重量部とギ酸リチウム115重量部と純水230重量部とをルツボに入れ、約110℃で30分間保持したのち、約500℃で1時間加熱することによつてカルメラ状の焼結体が332重量部得られた。これを5mm径の大きさに粉碎し、1300℃に加熱した電気炉内においたルツボに白金パイプを通して供給すると数分後に溶解し反応してニオブ酸リチウム332重量部が得られる。

特許出願人	ラサ工業株式会社
代理人	尾 股 行 雄
同	茂 見 稔
同	荒 木 友之助

(8)